pH Theory Guide

pH 測定の
実用書

研究実験用

pH 測定ガイド

研究実験における pH の理論と実践

Contents

目次 1

Contents

このガイドは、研究実験での pH 測定について明確で実用的な説明を提供することに焦点を置いています。重要な点には多くのコツやヒントが提供され、全体的な測定方法は、後に記述されている酸性とアルカリ性の測定に関する理論的な説明に裏づけられています。また、さまざまな pH 電極を紹介し、特定のサンプルに最適な電極を選ぶための選定方法にも重点を置いています。

1. pH の概要

1.1. 酸性とアルカリ性

お酢のような日ごろから使われている液体が酸性と分類されているのはなぜか?それは、お酢には多量のヒドロニウムイオン (H_3O^+) が含まれるからである。一方、多くの水酸化物イオン (OH^-) を含む液体は塩基性、つまりアルカリ性になる。純水中では、ヒドロニウムイオンはすべて水酸化物イオンによって中和され中性になる。

$$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2\ H_2O$$

図 1　酸と塩基の反応による水の分子合成

解離する分子が水素イオン（または陽子）を放出する物質を酸と呼び、その溶液は酸性となる。よく知られている酸には、塩酸、硫酸、酢酸（または酢）が挙げられる。酢酸分子の解離は、以下のように表される：

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

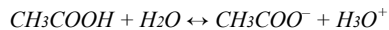



図 2　酢酸の解離

すべての酸性水溶液が同じ強さを持っているわけではない。酸性の度合いは、溶液中の水素イオンの総数によって決定される。そして pH の値は水素イオン濃度の負の対数として定義されている。（厳密には、水素イオンの活量によって決定する。水素イオンの活量についての詳細情報は 4.2 章を参照。）

$$pH = -\log\ [H_3O^+]$$

図 3　水素イオン濃度から pH の値を算出する公式

pH の測定をすれば、酸性物質とアルカリ性物質の量的差異を知ることができる。日用品や化学薬品の pH の値の例を図 4 に示す。

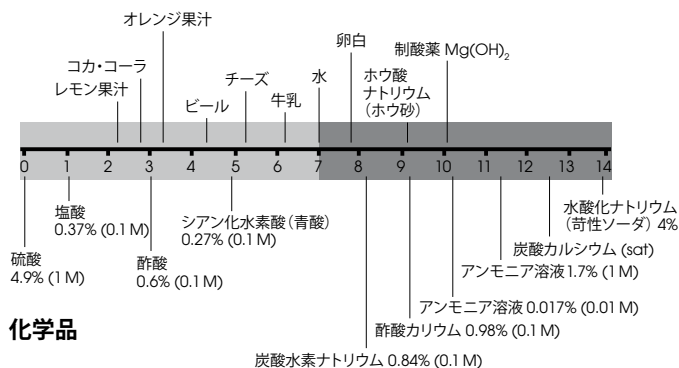



図 4　化学品と日用品の pH の値

アルカリ性の範囲は pH 7 から pH14 である。この範囲では、水酸化物イオンまたは OH^- イオンが多く存在する。このような pH の値を持つ溶液は、水に塩基が溶解することによって生成される。塩基が解離することにより水酸化物イオンを放出するため、溶液はアルカリ性になる。最も知られている塩基には、水酸化ナトリウム、アンモニア、炭酸塩が挙げられる。

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

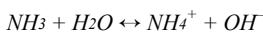



図 5　水とアンモニアの反応

水溶液の pH は、酸性とアルカリ性の両方が含まれ、pH は 0 から 14 までの数値で表され、0 から 7 が酸性、7 から 14 がアルカリ性と呼ばれる。また、中性の場合 pH の値は 7 となる。

1.2. なぜ pH を測定するのか？

pH は、さまざまな理由で測定される。例えば、

- 品質管理 – 製造中に pH をコントロールすることで、製造条件を常に一定に保つことができ、製品に要求される条件を満たす安定した生産が可能になる。pH の変化により、外観や味など製品の品質が大きく左右されることもある。
- 製造コストの低減 – これは上述の理由に関係しているが、製造プロセスの生産性がある特定の pH において高い場合、その pH で製造することにより、製造コストを低く抑えることができる。

- 人、もの、環境へ与える被害の防止 – 特定の pH において有害になるような物質は、人体や機器類にダメージを与えないように慎重に扱わなければならない。このような物質が危険かどうかを判断するために、まずその物質の pH の値を測定する必要がある。
- 法的規制の順守 – 前述の通り、ある物質は有害になりえる。そのため政府は、危険・有害物質による被害から人々を守るための規制要求事項を整備している。
- 機器類や施設の保護 – 製造プロセス中に反応物質と接触する製造機器や施設は、反応物質が特定の pH の範囲内で扱われていない場合、腐食する可能性がある。腐食は、製造ラインの寿命を縮めるため、pH の監視は製造ラインを不必要な損傷・ダメージから守るために重要である。
- 研究開発 – pH は、生物化学現象の研究などにおける重要なパラメータでもある。

これらは、pH を頻繁に測定する重要性を、幅広い分野における例を挙げながら紹介したものである。

1.3. pH 測定に必要なもの

pH を測定するためには、pH の値を決定する水素イオンに反応する測定機器が必要である。測定原理は、水素イオンに反応するガラス膜を持つセンサ（ガラス電極）とサンプル溶液との間に起こる反応の検知である。しかしながら、pH ガラス電極から得られた電位だけでは、情報が不十分なため、もう一つのセンサ（比較電極）が必要となる。このセンサが pH ガラス電極で得た電位と比較するための参照シグナルもしくは電位を提供する。サンプル溶液の正確な pH を測定するためには、異なる電位を持つ 2 本の電極を使用しなければならない。

pH ガラス電極の反応は、サンプル溶液の酸性 / アルカリ性の度合い、つまり H^+ イオン濃度で決まり、その濃度に応じたシグナルを送る。

一方、比較電極はサンプル溶液中の H^+ イオン濃度に左右されず、ガラス電極の電位に対して常に一定の電位を保っている。

それにより、2 つの電極間の電位差が、溶液中の水素イオン数を示すものとなり、溶液中の pH の値を示すものになるのである。この電位差は、溶液中の水素濃度の一次関数による直線で表せるため、定量的測定が可能となる。この関数の式は以下の図 6 のように表される。

$$E = E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+]$$

E = *測定電位*
E_0 = *標準電位*
R = *ガス定数*
T = *絶対温度(ケルビン)*
n = *電荷*
F = *ファラデー定数*

図 6 溶液中の酸の量と pH 電極から生じる電位の関係

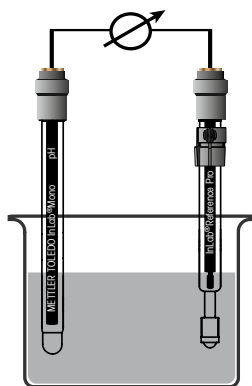



図 7 pH 電極と比較電極の測定回路

図 7 は、pH 電極と比較電極の 2 本のハーフセルによって構成された pH 測定回路である。今日では、両方の電極が複合されて 1 本になっているものがほとんどであり、複合電極と呼んでいる。これら 3 つの電極は、それぞれ異なる重要な特徴と特性を備えている。

a) pH 電極

pH 電極は、実際に溶液中の pH を検知する部分である。先端にある H^+ イオンに反応する薄いガラス膜とガラス製シャフトによって構成されている。ガラス膜が水溶液に接触すると、このガラス膜の外側にゲル層ができる。このようなゲル層は、内部緩衝液に接触しているガラス膜の内側にもできる。以下にゲル層について図示する。

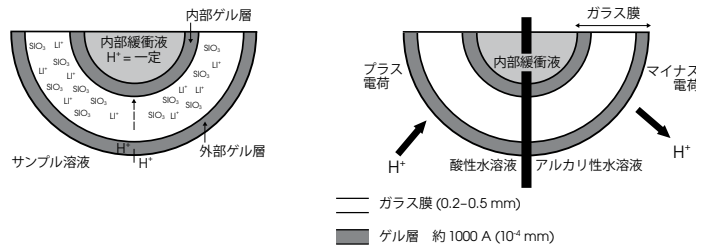



図 8　ガラス膜の横断面図

ゲル層の中や周りにある H^+ イオンは、水溶液の pH、すなわち H^+ イオン濃度によってゲル層の外側から内側、または内側から外側へ拡散する。アルカリ溶液の場合、H^+ イオンはゲル層の外側へ拡散し、それによってゲル層の外側にマイナス電荷が生じる。ガラス電極の内側には、pH の値が一定の内部緩衝液があり、測定中、膜の内側の表面電位は常に一定である。したがって電位差は、ガラス膜の内側と外側の電位の違いによって生じる。標準的な pH 電極を図 9 に示す。

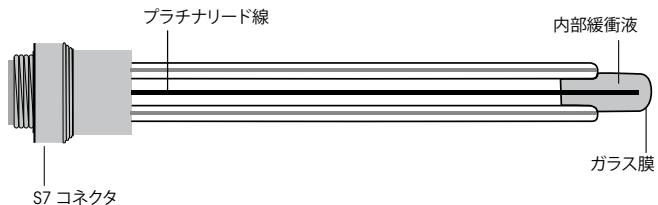



図 9　pH 感応ガラス膜をもつ pH 電極

b) 比較電極

比較電極の目的は、pH ガラス電極で電位を測定する際に、対象となる一定の比較電位を提供することである。このためには、比較電極は溶液中の H^+ イオンに反応しないガラスでできている必要がある。また、比較電極は浸されるサンプル溶液に電気的に開路していなければならない。そのため、液絡部、またはジャンクションを比較電極のシャフトにつくり、比較電極用電解液（比較電解液）がサンプル溶液に流出することを可能にしている。正しい測定をするためには、比較電極と pH 電極は同じ溶液中になければならない。典型的な比較電極を以下に図示する。

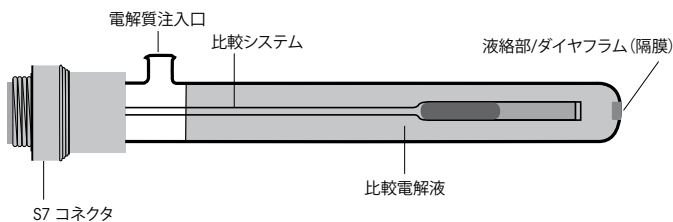



図 10　比較電解液、内部電極（比較システム）、液絡部によって構成された比較電極

比較電極は、比較電解液中の内部電極が、電解液とジャンクションを通してサンプル溶液と間接的に接触するように設計されている。この接触連鎖が、安定した電位を提供する。

さまざまな比較システム（内部電極）があるが、今日使用されているのは銀 / 塩化銀の組み合わせがほとんどである。比較システムの電位は、比較電解液と銀 / 塩化銀の内部電極によって定められる。ここで重要なのは、比較電解液は、高いイオン濃度を含んでおり、電気抵抗が極めて少ないということである。（詳細は 4.4 章参照）

測定中、比較電解液はサンプル溶液に流れ出るため、電解液とサンプル溶液の間に反応が起こりうる。化学反応は電極や測定に影響を与えるため注意しなければならない。（詳細は 2.2 章参照）

c) 複合電極

最近は、ほとんどの場合 2 本に分かれたハーフセル電極に比べ取り扱いの簡単な複合電極（図 11）が使用されている。複合電極は、真ん中の pH ガラス電極が比較電解液の入った比較電極に囲まれている。
複合電極の pH 電極の部分と比較電極の部分は、ハーフセル電極と同様の役目を担っている。違いは、それらが一本の電極に複合されており、取り扱いが簡単な点である。ただし、それぞれ 2 つの電極の寿命が大幅に違うことが予測されるときは、複合電極でなく別々にハーフセルの pH 電極と比較電極を使用することを推奨する。
pH 測定をより簡素化するために、pH 電極と比較電極の入っている複合電極に温度センサを内蔵することができる。これにより、温度補償が可能となる。このような電極は、3-in-1 電極と呼ばれる。

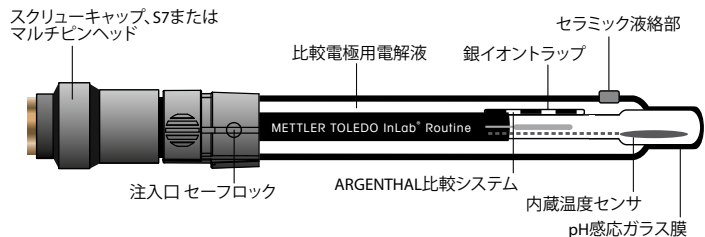



図 11　pH 電極（内側）と比較電極（外側）をあわせた典型的な複合電極の構造

1.4. 正しい pH 測定のための実用ガイド

pH 測定に必要なツールは、取り扱い方法が単純で、正しく使えば信頼性のある測定を簡単に行うことができる。そこで注意すべき重要なガイドラインを以下に簡潔に説明していく。また、正しく正確な pH 測定を実施するための段階的な方法は、ガイドラインの最後に紹介する。

a) サンプルの準備

測定のためにサンプルを準備する際、いくつか考慮すべき点がある。一つ目は、サンプルの温度を測定し、その温度を保持することが非常に重要だということである。なぜなら、サンプルの pH の値は温度に依存しており、pH 電極が温度に依存した測定結果を検知するためである。この電極の温度依存性は、サンプルごとに温度が記録され、補償されている限り問題とならない。

二つ目は、pH 測定の開始前に、サンプルが均一になるように必ず攪拌しておくということである。これにより、測定される値が電極の接している限られた部分だけではなく、サンプル全体に有効であることを確実にするのである。また、サンプルは比較電極の液絡部が完全に浸せる十分な量がなければならない。これは、比較電極の内部液と外部にあるサンプルの接触を確実にし、電解液がサンプルに流れ出るようにするために必要である。
また、清潔でサンプル名の明記されたガラス容器を使用する、というような研究室での基本的なルールが pH を測定する際にも必要であることは言うまでもない。

b) 校正

pH 電極は、定期的に校正する必要がある。少なくとも 1 日に 1 度、測定開始前におこなうことを推奨する。校正において、電極のスロープ（傾き）とオフセットが決定される。
理論上のスロープとオフセットは以下のネルンストの式で表される。

$$E = E_0 + 2.3RT / nF * log [H_3O^+] = E_0 - 2.3RT / nF * pH$$

スロープ（傾き）= 2.3RT / nF
オフセット = pH 7.00 で 0 mV であるべき

図 12　pH 電極のスロープとオフセット

校正は、電極のスロープ（傾き）とオフセットを、使用する測定システムを理想値から調整するために必要である。校正直線は、測定された電極の mV 値を測定溶液の pH の値に相関させるために用いられる。

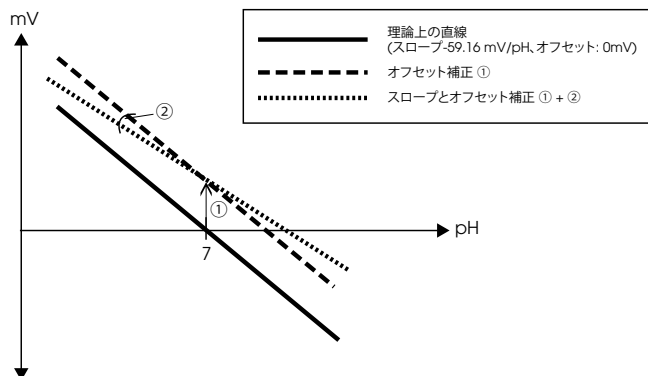



図 13　pH 電極によって測定された mV 値とサンプル中の pH 値の相関。それぞれの直線は、理論上の直線、オフセットを補正された直線、スロープとオフセットが補正された直線を表している。

電極固有の反応に対する特性は、ゼロ点とスロープで決まるため、高精度で信頼性ある測定をおこなうためには最低 2 点での校正を実施することを推奨する。広い範囲の pH を測定する場合には、最低 3 点での校正を推奨する。ほとんどの pH 計は、3 − 5 点校正の実施が可能である。
また、注意すべき重要な点は、選択した校正範囲内でのみサンプルを測定することである。
電極を校正する際、ほとんどの pH メーターは使用する標準液の種類を入力するよう求める。標準液のメーカーはさまざまあるが、最も一般的に使用されている仕様は、通常 pH メーターに表として保存されている。表は、標準液グループを各標準液の温度依存性を含めて掲載しているので、使用する標準液グループを一度に選ぶことができる。メトラー・トレドの標準液グループの表は別表 5.1 に記載した。内蔵、または外部温度センサのどちらも使用しない場合、校正と測定を同じ温度で実行しなければならないことに留意する必要がある。この場合、メーターが標準液の温度補正を行えるよう手動で温度を入力する。
校正に使用される標準液は、保証された値と精度を備えた非常に正確な溶液である。標準液を開封後もできるだけ最適に保つためには、以下のガイドラインに従うことをお勧めする。
- 最初の使用日（開封日）を標準液の容器に記録する

- 常に標準液の容器の口をきつく締め、容器へ注いだ標準液はすぐに使用する
- 使用した標準液は、決して元の容器に戻したり、別メーカーの校正標準液と混ぜない
- 標準液の容器に汚染物質が混入することを避け、容器は常に密閉する
- 校正標準液を室温で保管する
- 容器や標準液を直射日光の当たる場所に保管しない
- 校正前には電極を洗浄し、標準液の元の容器に直接入れて校正しない
- 有効期限の切れた校正標準液や汚染が疑われるものを決して使用しない
- 標準液の有効期限が切れたら、新しいものに交換する

常に、電極の洗浄後、メンテナンス後、再生後、または長期間の保管後には校正を実施すべきである。なぜなら、これらの行為は pH 電極の電位に影響を与えるためである。

c) pH 電極

pH 電極は、正しい pH の値の決定に非常に重要な役割を果たしている。なぜなら、pH 電極が実際の pH 測定に関与しているからである。そのため、電極のメンテナンスは、電極の耐用期間を最大に延ばし、信用できる結果を得るために非常に重要である。
電極が、使用後にきちんと洗浄されなかったり、長期にわたって放置されていたりした場合、電極の正確性と測定の測定精度の低下を招くことになる。そしてそれは、スロープ（傾き）の減少という形でみられる。pH の値が 1 変わるごとのスロープ値の変化が 50mV を下回る場合（スロープ効率性 85%）、またはゼロ点のオフセットが ±30mV を超える場合、調整作業などによって電極を期待するパフォーマンスレベルに回復させることができるかもしれない。しかし、正しい pH 測定を確実に行うためには電極を取り替える必要がある可能性も頭に入れておくべきであろう。
しかしながら、悪いメンテナンスだけではなく、液絡部の目詰まり、電解液の不足、ガラス膜の汚染、不適正な校正標準液の使用なども低いスロープや悪いパフォーマンスを引き起こす要因となる。

より詳しい電極のメンテナンスについては 2 章に記述されている。
温度も電極にとって重要な要素である。サンプル中で測定される電極の電位は、ある程度このサンプルの温度に依存する。これは、既知の一次曲線的効果であるため、これは補償することができる。しかし、電極とサンプル間の温度差による問題が生じる。pH 測定は電極とサンプル温度が同一になるまで値が安定しない（ドリフト）。測定値が安定するのは電極とサンプルの温度が同一になったときである。この温度差に気づかなければ、測定が不安定であると見えたり、不安定であることに気づかなければ、平衡した状態での pH 測定が実施できないのである。

d) 想定される測定精度

測定の正確さは、校正に使用される標準液の正確さ、温度補償がされたかどうか、サンプルに最適な電極が使用されたか、電極がサンプルと平衡化するのに十分な時間が与えられたか、メーターの正しい終点 / 測定点が使用されたかなど、ここに挙げたいくつかの例も含めてさまざまな要因に影響を受ける。細心の注意を払って測定すれば ±0.05 pH 以内の精度が得られるはずである。

pH 測定の手順

このガイドは、複合 pH 電極を使用していることを想定している。ハーフセルの pH 電極と比較電極を使用する場合は、両方の電極を測定中必ず同じ溶液に浸していることを確認する必要がある。また、両方の電極が同じ pH メーターに接続していることも確認すること。

準備

1) 測定するサンプルに適した電極を選択する。（2 章参照）
2) 電極と温度センサを pH メーターに接続する。

校正

3) pH メーターの電源を入れ、校正に適した標準液グループ、または標準液の値を選ぶ。
4) 温度センサが付いていない場合は、pH メーターを手動温度補正に設定する。
5) 自動温度補正がされない場合は、正しい標準液の温度を選択する。

6) 校正に十分な量の標準液を清潔なビーカーに注ぐ。
7) pH メーターが標準液自動認識機能を備えてない場合は、校正をする際に標準液が正しい順番で使用されるように注意しなければならない。（メトラー・トレドの pH メーターはすべて標準液自動認識機能を備えている）
8) 電極をホルダーから取り出し、目に見える問題がないか確認する。電極内の圧力の増減がないか、また電解液がゆっくりとサンプル中に流出できるように、確実に電解液注入口が開いているかを確認する。
9) 蒸留水または脱イオン水で電極をすすぐ。
10) 最初の標準液を選び、静かにかき混ぜ、電極をその中に入れる。
11) pH メーターの校正（またはその機能を担う）ボタンを押す。
12) 測定が安定するまで待つ。メトラー・トレドの pH メーターは、値が安定すると自動的に測定を停止する自動終点機能を搭載している。
13) 電極を標準液から取り出し、すすぐ。
14) 2 つ目の標準液を選び、静かにかき混ぜ、電極をその中に入れる。
15) pH メーターの校正ボタンを押す。
16) 測定が終点に達するまで待つ。
17) 電極を標準液から取り出し、すすぐ。
18) 3 つ目以降の校正点のためには、9-12 のステップを繰り返す。校正が完了したら、pH メーターの適切なボタンを押して校正作業を終了する。
19) 電極を標準液から取り出し、すすぎ、ホルダーに保管する。
20) メーターの校正結果を検証する。
21) その結果が適切と判断できるものであれば、結果を保存する。

測定

1) 測定用ビーカーに十分なサンプル溶液を注ぎ、その表面が電極の液絡部より上に位置するようにする。
2) サンプル温度は、事前に測定しておくか、内蔵 / 外部温度センサで pH 測定中に同時に測定できるようにする。
3) サンプル溶液を静かに混ぜ、pH 電極をその中に浸す。
4) サンプルと電極の温度が大きく違う場合、pH の測定前に温度差によるドリフトが起きないよう、温度差がなくなっていることを確認する。

5) pH メーターの測定ボタンを押し、終点で安定するまで待つ。
6) サンプル溶液から電極を取り出し、蒸留水または脱イオン水ですすぐ。
7) 他のサンプルについては、1-6 のステップを繰り返す。
8) 測定後、電極は蒸留水または脱イオン水ですすぎ、比較電解液中で保管しなければならない。

2. 電極の選択と取り扱い

最適な条件での pH 測定を可能にするためには、まず最初に正しい電極を選ぶ必要がある。最も考慮すべき重要なサンプルの性質や条件は、化学組成、均一性（混ざり方）、温度、pH の範囲、容器のサイズ（長さと幅の制限）である。特に、一般的な通常のガラス電極に悪影響を及ぼしやすい非水性、低導電性、高蛋白、粘性の強いサンプルの測定には、電極の選択が非常に重要となる。電極の反応時間と正確さは、さまざまな要因に依存する。極端な pH の値や温度、または低導電性のサンプル測定は、室温、および中性で測定するよりも時間がかかるのである。
種類の違うサンプルへの対応方法について、いくつかの電極の特性をもとに以下に示す。この章でも主に複合 pH 電極について説明する。

2.1. 液絡部の種類

a) セラミック液絡部

pH 電極の比較部には、サンプルとの接触を保持するための開口部があり、これにはいくつかの異なるタイプがある。これらは、さまざまなサンプルの測定において電極に求められる数々の条件に対応するために、時間とともに徐々に改善され進化してきた。最も「標準的」な液絡部は、セラミック液絡部（または、セラミックジャンクション）として知られている。この液絡部は、電極のガラスシャフトに埋め込まれた多孔性のセラミック材でできている。この多孔性セラミックは、比較電解液が電極から大量に流出することなくゆっくりと流出することを可能にしている。このような液絡部は、標準的な水溶液の測定に大変適している。メトラー・トレドの **InLab®Routine Pro** はこのセラミックを液絡部に持つ電極の一例である。この液絡部の構造の概略を以下の図 14 に示す。

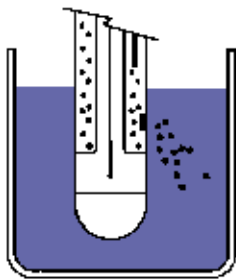



図 14　セラミック液絡部を備えた電極

セラミック液絡部は簡単に水溶液の測定に使用できるため、最も広く使用されている液絡部だが、ひとつ大きな欠点がある。多孔性構造のため、粘性サンプルや懸濁液を測定した場合に、液絡部が目詰まりしやすいのである。
中でも蛋白質の濃度の高いサンプルは、塩化カリウム（KCl）を含んでいる比較電解液と接触した際に、多孔性液絡部内で沈殿する可能性があるため、注意が必要である。沈殿した蛋白質で多孔性構造の液絡部を詰まらせると、電極が使用不能となってしまう。電解液が自由に流出しなければ、比較電極の電位が安定しなくなるため、測定はできない。この目詰まりの問題は、比較電解液と測定中のサンプル溶液が液絡部で反応し、沈殿物を形成した場合に起こる。例えば、塩化銀（AgCl）で飽和状態にある塩化カリウム電解液が硫化物を含むサンプルと一緒に使用された場合、銀と硫化物は、硫化銀（Ag_2S）を形成し、これがセラミック液絡部を目詰まりさせる。

b) スリーブ型液絡部 / すりガラス製液絡部

セラミック液絡部には限界があり、複雑な状態のサンプルの測定には適さないため、そのようなサンプルの測定を可能にする違ったタイプの液絡部が開発された。粘性サンプルや懸濁液の測定には、簡単に詰まらず、かつ簡単に洗浄ができる大きな液絡部で対応することができる。
このような液絡部がスリーブ型液絡部である。この液絡部は、すりガラス製の電極シャフトが、すりガラス、またはプラスチック製のスリーブで覆われてできている。電解液は、そのスリーブが覆う穴を通して電極から流出する。比較電極から流出する電解液を一定にするために、スリーブを上下させて調節することができる。すりガラス製の液絡部を図 15 に図示する。メトラー・トレドでは、**InLab®Science** などのスリーブ型電極を提供している。
この液絡部は、電解液の流れがセラミック液絡部より速く、イオン濃度の低い媒体のようなサンプルを測定する際に有効である。また、このタイプの液絡部を用いた電極は、スリーブを完全に動かして持ち上げることができるので洗浄が非常に簡単で、すべての汚れを脱イオン水とティッシュで液絡部から除去し、洗浄することが可能である。（pH 感応ガラス膜に触れなければ！）このタイプの液絡部は、より強く電解液が流れるため、液絡部自体がある程度自然に洗浄される「セルフクリーニング」型といえる。

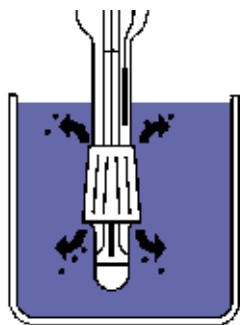



図 15　スリーブ型液絡部を備えた電極の図

この液絡部の主な用途は、正確な pH 測定のために速い電解液の流れを必要としたり、液絡部の目詰まりを避けることが必要なときである。
イオンの速い流れは、特に 2、3 ミリモル以下のイオン濃度を持つ溶液において有益である。これらのイオン濃度の低い溶液は、イオン不足で導電率の非常に低い溶液とみなされる。このような溶液は、液絡部での抵抗の増加の原因となり、比較電解液とサンプルが接触した際に、シグナルが非常に不安定になるという問題が起きる。イオン濃度の低い溶液は測定が難しい。この例については、この章の後のほうで説明する。
液絡部が簡単にクリーニングできることや液絡部の詰まりに強いことは、油のような非常に粘性のあるサンプルや牛乳のような懸濁液や乳液などの測定に重宝する。洗浄をせずに使用できる時間が比較的長く、洗浄をするときも容易に行うことが出来るのである。また、より大きな液絡部の接触面積は油性サンプルの測定時にも利点がある。なぜなら、油性サンプルが一般的に抱える低イオン濃度の問題を解決するものだからである。

c) オープンジャンクション
3 つ目の液絡部は、オープンジャンクションタイプである。この比較電極では、液絡部が完全に開放されており、比較電極用電解質とサンプル溶液が直接接触することになる。これが可能となるのは、電解質が固体ポリマーの場合である。この液絡部の図は以下のとおりである。

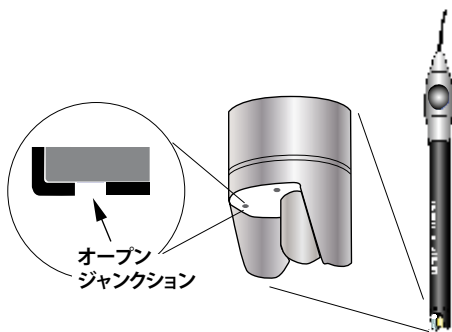



図 16　オープンジャンクションを備えた電極の例

この液絡部の大きな利点は、完全に開放型であるため、ほとんど詰まることがないことである。オープンジャンクションは、非常に汚いサンプルでさえ常に簡単に良好な測定を実施することが可能である。このオープンジャンクションに使用される固体ポリマー電解質の欠点は、反応にかかる時間が長いことと電解質の流れがほぼないことである。したがって、安定した測定を可能にするために、サンプルのイオン濃度はある程度高い必要がある。いずれにしても、この電極は通常ほとんどのサンプルの測定に使用することができ、非常に頑丈である。

2.2. 比較電極と電解質

比較電極システムにはさまざまな種類のものが開発されたが、内部電極として実際に使用されているものは、銀 / 塩化銀、ヨウ素 / ヨウ化物、水銀 / カロメルの組み合わせ、またはそれらを改造したものである。しかし、環境問題を考慮して水銀を使用するカロメル電極は、今日めったに使用されていない。ここでは、最も重要な比較電極システムである銀 / 塩化銀の組み合わせについて説明する。
比較電極の電位は、比較電極用電解液と内部電極（銀 / 塩化銀）によって定められる。この比較電極は通常、塩化銀（AgCl）で覆われた銀の

ワイヤからできている。このタイプの銀 / 塩化銀（Ag/AgCl）の比較電極で重要なのは、内部電極のワイヤを覆っている塩化銀が消耗して消失しないように、比較電解液が非常に高い濃度の（飽和）塩化銀を含んでいることである。さもなければ、内部電極が機能しなくなってしまうのである。
近年このタイプの内部電極は ARGENTHAL ™ 内部電極の開発により、改善された。ARGENTHAL ™ 内部電極には、塩化銀の粒子が詰まった小さなカートリッジが搭載されており、ワイヤで化学反応を起こすための銀イオンを提供する。このカートリッジは、電極の耐用期間中（寿命内）に不足しないよう十分な量の塩化銀を含んでいる。

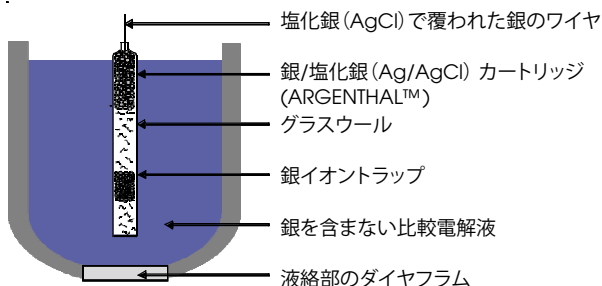



図 17　ARGENTHAL ™ 比較電極システムの断面図

電極に使用されるべき比較電解質の種類は、比較電極、および測定するサンプルに大きく依存する。比較電極は、従来型の銀ワイヤのタイプか ARGENTHAL ™ タイプのどちらかであるが、サンプルは水溶液と非水溶液の 2 つの媒体で分類することができる。
水溶液、および非水溶液のどちらにも重要なのは、比較電極が正常に機能し続けられるように、比較電解液に十分なイオンが含まれていることである。電解液の中でイオンを発生させるために使用される塩類は、溶媒に非常に溶けやすく、中性で（つまり電極から流出しても測定に影響を与えない）、サンプルや校正標準液に存在する他のイオンと反応して沈殿することがないものが理想的である。塩化カリウム（KCl）は水溶液の測定の際にこれらの条件を満たす最適なものであり、塩化リチウム (LiCl) は非水溶液との使用に最適である。
従来型の銀 / 塩化銀（Ag/AgCl）比較電極は、銀のワイヤから塩化銀が消失しないよう塩化銀で飽和状態にある電解液が必要である。つま

り、比較電解質には、塩化銀が飽和状態にある 3mol/L の塩化カリウム（KCl）電解液が適していると言える。ただ、この電解液には、銀イオンがサンプルと反応して沈殿物を形成し、液絡部の目詰まりを起こす可能性があるという欠点がある。
ARGENTHAL ™ 比較電極システムは、塩化銀粒子が詰められたカートリッジを備えており、塩化銀が常に供給される。このカートリッジは、電極の耐用期間中に供給される十分な量の塩化銀を含んでいる。一般的に、ARGENTHAL ™ 比較電極システムは、銀イオンが電解液中に混入することを防ぐための銀イオントラップと組み合わせて使用されている。これによる利点は、ARGENTHAL ™ 比較電極システムが飽和塩化銀（AgCl）の 3mol/L 塩化カリウムではなく、普通の 3mol/L 塩化カリウムを比較電解液として使用できることである。そのため、銀イオントラップを組み合わせることで、サンプルと反応した際に沈殿物を形成する原因となる遊離銀イオンが比較電解液内に存在しないのである。
液絡部における電解液とサンプル溶液という種類の違う液体の接触は、不安定なシグナルを発生させる原因となるため、比較電解液の溶媒として、水溶性サンプルの測定には脱イオン水、非水溶性サンプルの測定にはエタノールまたは酢酸が使用される。
比較電極と電解液の可能な組み合わせを以下に示す。

水溶性サンプル用電解液		**非水溶性サンプル用電解液**
ARGENTHAL ™	**従来型**	**ARGENTHAL ™**
3mol/L 塩化カリウム + 水	3mol/L 塩化カリウム + 塩化銀 + 水	塩化リチウム + エタノール / 塩化リチウム + 酢酸

図 18　使用されるべき比較電解液の概要

上述の液体電解質の他にも、ゲル状や固体ポリマーの電解質がある。これらの電解質が入った電極は、電解質を再充填することはできない。電極の反応にかかる時間は、使用される電解質の種類に大きく依存する。液体の電解質は、非常に速い反応を示し、最も正確な測定が可能である。一方、ゲルや固体ポリマーの電解質を持つ電極は、どちらも反応にかかる時間が少し長いが、ほとんどメンテナンスを必要としないのが特徴である。

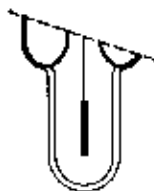
2.3. ガラス膜の種類と形

電極の pH ガラス膜は、電極の用途にあわせてさまざまな形や特性を備えている。選択の基準は、サンプルの粘性、体積、温度、要求される測定範囲、サンプル中に存在するイオン濃度である。
最も見た目に分かりやすい特性は、膜の形であり、図 19 は膜の形とその特性、用途の一例を示したものである。

球形

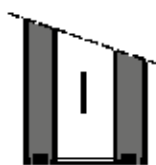
低温のサンプル：
収縮しにくい

半球形

体積の小さいサンプル：
pH 膜は
底の球状の部分のみ

円筒形

高感度膜：
表面積が大きく、
抵抗が小さい

突き刺し形

半固体、固体：
サンプルに簡単に
突きさすことができる

平面形

表面や微量サンプル：
pH 膜の接触面積が
非常に小さい

超小型

試験管の中のサンプル:
非常に細い
電極シャフト

図 19　異なる形の pH 膜

ガラス膜の種類も、電極で測定する際の要素として重要である。メトラー・トレドの pH ガラス膜の種類とその概要を次の表に示す。

膜ガラスの種類	特性 / サンプル
HA – 高アルカリガラス	高温および高 pH 値に適している：アルカリエラーが非常に低い
LoT – 低温ガラス	低温および低イオン濃度に適している：抵抗が小さいガラス
A41	高温に適している：耐化学薬品性
U – 一般的なガラス	標準的な用途
HF – 耐フッ酸ガラス	フッ酸を含む (1g/L まで) サンプルに適している
Na – ナトリウム感応ガラス（pH 用ではない）	ナトリウム検出電極にのみ使用：ナトリウムに特化したガラス

HF 膜ガラス電極は、フッ酸を含む溶液の測定用に、標準的な pH 電極よりも頑丈に作られている。フッ酸濃度が 1g/L を超え pH が 5 未満であると、ガラスにダメージを与え、標準的な pH ガラス膜のゲル層の形成を阻害する。これも測定値が不安定になり、電極の寿命を縮める原因となる。
高濃度のフッ酸が含まれるサンプルには、Sb850-SC[1] のようなアンチモン電極と DX202-SC[2] のような特殊な比較電極が必要である。

2.4. 特殊な用途向けの pH 電極

ここまで pH 電極が持つ異なる種類の液絡部、比較電解質、ガラス膜について見てきたが、今度はこれらが異なるシステムにおける pH の測定でどのような意味を持つのかを見ていくことにしよう。

簡単なサンプル

多くの水溶液が扱われる化学研究室での通常測定には、単純な pH 電極で十分である。シンプルな pH 電極の利点は、取り扱いがとても簡単で、非常に頑丈なことである。一般的に、このような電極は、ガラス製でセラミック液絡部を備えている。また、電解液を再注入できるので、電極を洗浄し、電極の寿命を延ばすことが可能になる。このような研究室での簡単な測定に最適な電極は、温度センサなしの **InLab®Routine** と温度センサ付きの **InLab®Routine Pro** である。内蔵温度センサにより、自動温度測定と測定時の自動温度補償が可能である。

---

[1] Sb850-SC 電極は、メトラー・トレドのアンチモンハーフセル電極である。品番：59904435

[2] DX202-SC 電極は、メトラー・トレドのプラスチック製比較電極である。品番：51109295

汚いサンプル

汚いサンプルの pH 測定は、少々やっかいである。なぜなら、サンプルの汚れが、正しい測定の妨げになるからである。このようなアプリケーションの例として、土壌の酸性度の測定、スープなどの食品の品質管理、コロイド物質含有の水溶液の測定が挙げられる。もし、セラミック液絡部の pH 電極でこのようなサンプルを測定した場合、目詰まりのリスクが非常に高くなるだろう。そのため、このような場合は固体ポリマーを電解質に使用している **InLab®Expert** のようなオープンジャンクションを備えた pH 電極を使用するのが最適である。この電極は、シャフトに穴があり、電解質とサンプルが直接接触することが可能である。測定中の温度補正のためには、**InLab®Expert Pro** のような温度センサが内蔵された電極を使用することが可能である。

乳液

他に pH 測定中に特別なケアが必要なサンプルは、塗料、水中に分散した油液、牛乳、その他乳製品のような乳液である。このようなサンプルも、乳液の混合部分が液絡部内で詰まり、pH 電極の液絡部を目詰まりさせる可能性がある。ただ、目詰まりを引き起こす乳液の粒径は非常に小さいため、オープンジャンクションの電極で測定する必要はない。固体ポリマー電解質を備えた電極は、液体の電解質を備えた電極より比較的反応にかかる時間が長いため、スリーブ型液絡部を備えた電極で乳液を測定するのが最適である。スリーブ型液絡部は簡単に目詰まりすることがなく、サンプルとの接触面積が大きい。もし液絡部が目詰まりした場合でも、スリーブを液絡部から動かすことで簡単に洗浄でき、電極をきれいにすることが可能である。
このような電極として、**InLab®Science** や温度センサ内蔵の **InLab® Science Pro** が挙げられる。スリーブ型液絡部を備えた電極は、比較電極用電解質とサンプル溶液との接触面が大きいため、不安定なシグナルを出すサンプルにも適している。

半固体、固体サンプル

標準的な pH 電極は、一般的に固体サンプルに挿入される際にかかる圧力に耐えることができない。そのため、（半）固体サンプルの測定には突きさすことができる特殊な電極が必要である。ガラス膜の形もまた重要である。電極を勢いよくサンプルに差し込み、かつサンプルと

の接触面が大きくならなければならない。
このような用途に最適なメトラー・トレドの電極は、InLab Solids、または InLab Solids Pro である。サンプルを突きさすことができる突き刺し型の先端と正確な測定を可能にするガラス膜の形が特徴である。
InLab Solids も、（半）固体サンプルによる液絡部の目詰まりを防ぐことができるオープンジャンクションを採用している。この電極は、主としてチーズや肉の品質管理や生産プロセスの検査に使用されている。

平面のサンプルと微量サンプル
通常の pH 電極の先端を覆うことができない少量のサンプルの測定には、フラット形 pH 電極が最適である。この電極では、表面だけで pH を測定することができる。
このタイプの電極の用途は、健康診断中の肌の pH 測定や重要書類保管用に製造される用紙の pH 測定などが挙げられる。
このほかにも、pH 測定のために非常に少量しかサンプルが手に入らないような場合が多くある。例えば、一滴の血液の pH を測定する場合などである。この場合、平らになっている pH 電極のガラス膜は、サンプルの上に直接置かれ、サンプルをガラス膜全体に押し広げることになる。したがって極めて少量しか手に入らないような貴重なバイオケミカルサンプルがこのような一例である。
このような条件に最適なメトラー・トレドの電極は、**InLab®Surface** である。

少量サンプルや特殊な容器
少量のサンプルや試験管、エッペンドルフチューブ、細い NMR サンプルチューブなど通常の電極のガラス膜が届かないようなサンプル容器の中での pH 測定でも特殊な電極が必要とされる。

少量のサンプルが入ったこのようなサンプル容器内で pH の測定をするためには、一般的に小さくて細くサンプルに届く pH 電極が必要とされる。このような際に最適な電極は、**InLab®Micro (Pro)** である。

InLab®Power (Pro)

近年新しく開発され一般的に使用できる電極として、**InLab®Power (Pro)** がある。この電極は、内部にある比較電解液が加圧された状態になるように設計されている。これは、サンプルや用途の特性に関係なく、サンプルが電極内に流入するのを防止できるという利点がある。安定した測定に必要な十分な量の電解液の流れが常に保たれるので、信頼性があり、かつ迅速な測定が可能となる。この電極は、粘性のあるジャムのような食品やヘアカラーのような美容・化粧品に適している。

2.5. 電極のメンテナンス

定期的なメンテナンスは、どんな pH 電極にとっても寿命を延ばすために非常に重要である。電解質が液体の電極は、電解液の表面がサンプル溶液の表面の高さよりも低くなりそうになった場合には電解液を補充しなければならない。これにより、サンプル溶液が電極の中に逆流することを防ぐことができる。また、比較電解液も定期的に、例えば 1 ヶ月に一度に入れ替えるべきである。新鮮な電解液の使用により、測定中に開いている再注入口から水分が蒸発しても、結晶化が起こらない。また、電極の内側に気泡がつかないように、特に液絡部近くは気をつけなければならない。気泡が液絡部に付着すると、測定が不安定になる。尚、体温計と同じように、電極を上下にゆっくりと振ることで、気泡を除去することができる。

2.6. 電極の保管

電極は、常にイオンが豊富な水溶液の中で保管しなければならない。そうすることにより、pH ガラス膜に形成される pH 感応ゲル層が十分なイオンと共に水和状態で保たれる。これは、pH 膜がサンプルの pH の値に対して確実に信頼できる反応をするために必要である。

短期の保管

測定と測定の間、または短時間だけ電極が使用されていない場合などは、内部電解液 (例：3mol/L 塩化カリウム)、または pH4 か pH7 の標準液の入った容器の中で保管するのがよい。その際、ビーカー内のサンプルの表面の高さが電極内の電解液より低くなるように注意しなければならない。

長期の保管

長期間保管する場合は、比較電解液、pH4 の標準液、または 0.1 mol/L の HCl で満たされたキャップをつけて保管しなければならない。その際、電解液が蒸発して失われないように、比較電極の電解液再注入口が閉じているように留意すること。そうしないと、電極内や液絡部に結晶を形成する原因となる。

電極を決して乾燥した状態や蒸留水の中で保管してはならない。このような保管方法は、pH 感応ガラス膜に悪影響を与え、そのため電極の寿命を短縮する原因となる。正しくない方法で保管されていた電極を使用可能な状態に再生することは可能ではあるが、電極をいつでもすぐに使用できる状態にするための推奨事項を以下に示す。

外部温度センサ

使用後は温度センサを洗い、ダメージを避けるために梱包ボックスの中に保管する。

2.7. 電極の洗浄

電極のクリーニングは、測定ごとに脱イオン水で洗い流すが、決してティッシュでこすってふき取ってはならない。表面の粗いティッシュペーパーは pH 感応ガラス膜のゲル層をはぎとり、静電気を発生させ、損傷を与えてしまう。この静電気は、測定シグナルを非常に不安定にする原因となる。特殊なサンプルによる汚染があった場合は、特別な洗浄方法が必要となる。以下にその詳細を示す。

硫化銀（Ag_2S）による目詰まり

比較電解液が銀イオンを含み測定サンプルに硫化物が含まれる場合、硫化銀の沈殿物によって液絡部が汚染される。この硫化銀で汚染された液絡部を洗浄するためには、0.1 mol/L HCl 中の 8%のチオ尿素[3]で洗浄する。

塩化銀（AgCl）による目詰まり

比較電解質に含まれる銀イオンは、塩化物イオンを含むサンプルとも反応し、塩化銀の沈殿を引き起こす可能性がある。この沈殿物は、高濃度のアンモニア溶液に電極を浸すことによって取り除くことが可能である。

---

[3] このチオ尿素溶液は、メトラー・トレドから購入可能である。（品番：51340070）

蛋白質による目詰まり

蛋白質によって目詰まりした液絡部は、多くの場合、電極をペプシン/HCl(0.1 mol/L HCl に 5% のペプシン) 溶液[4] に数時間浸すことで洗浄することができる。

その他の液絡部の目詰まり

他の汚染物質で液絡部が目詰まりした場合は、水または 0.1 mol/L 塩化水素溶液中で超音波処理による電極の洗浄を試みるとよい。

2.8. 電極の再生と寿命

よくメンテナンスされ、正しく保管されていた電極であっても、ある程度の時間の経過とともに反応が鈍くなってくる。そのような場合は、フッ化アンモニウムの再生溶液[5] を使用して pH 感応ガラス膜を再生し、電極を以前の性能レベルに修復することが可能である。高度希釈したフッ化水素酸溶液をもとにしたこの再生溶液は、ガラス膜の表面から非常に薄い層を取り除き、新しい表面を形成する。

再生用混合液を使用する場合、電極を 1-2 分以上溶液に入れたままにしてはならない。入れっぱなしにした場合、pH 感応膜全体が腐食され、電極が使用不能となる。正しく使用、メンテナンスされた pH 電極の寿命は、1-3 年である。電極の寿命を短くする要因には、高温と極端な pH の値での測定が挙げられる。

2.9. その他の情報

より詳しい情報や最新の製品情報については、以下のメトラー・トレドのウェブサイトをご参照ください。

電極の選択と仕様ガイド：

www.mt.com/electrodes

www.mt.com/electrode-guide

pH 計：

www.mt.com/pH

---

[4] このペプシン溶液は、メトラー・トレドから購入可能である。（品番：51340068）

[5] この再生液は、メトラー・トレドから購入可能である。（品番：51340073）

3. pH 測定の トラブルシューティングガイド

pH 測定中に起きる問題の原因には、メーター、ケーブルと電極、校正標準液、測定温度、サンプル（アプリケーション）など、さまざまなことが考えられる。問題となっている現象は、原因の特定に役立つため、しっかりと認識する必要がある。以下の表は、現象と原因の概要を示している。

測定値が高すぎる / 低すぎる、測定値が表示されない” - - - “	メーター、ケーブル、電極、校正手順、サンプル温度を確かめる
値が変わらない	メーター、ケーブル、電極を確かめる
反応が遅い	電極とサンプル / アプリケーションを確かめる
校正後にオフセットが高い	電極、標準液、校正手順を確かめる
校正後にスロープが低い	電極、標準液、校正手順を確かめる
校正エラー	メーター、ケーブル、電極、標準液、校正手順を確かめる
測定値のドリフト	電極とサンプル / アプリケーションを確かめる

3.1. メーターとケーブルの確認

pH メーターやケーブルが原因でおこる一般的な現象は、測定値が表示されない、測定値が変わらない、または測定がまったく行われないなどである。このような現象がメーターやケーブルに起因するのかどうかを確認するには、以下のステップに従って行う。

ステップ 1: pH メーターの電源を入れることができるかどうかチェックする。できない場合、電池を交換するか、電源コードがコンセントとメーター本体に正しく差し込まれているかを確認する。

ステップ 2: メーターを mV モードに切り替える。短絡クリップでの電位を確認する：測定値は 0 mV（±メーターの正確さ）になるはずである。もしならない場合、本体が正しく接地されているか、または壁のコンセントにプラグがしっかりささっているかを確認する。

ステップ 3: pH メーターと電極で、mV の値を pH 4.01、7.00、10.00 の標準液でチェックする。それぞれ、約 0 mV と ± 約 180mV が得られるはずである。これらの値が得られない場合、メーターの修理か電極の交換が必要となる。

ステップ 4: すべての接続を確認する。取り外し可能な電極ケーブルの場合、同一タイプのものと交換して試してみる。固定式のケーブルを備えた電極の場合、ケーブルを曲げたときにシグナルが変化するかどうかをチェックする。
上記の手順で確認後、問題がメーターやケーブルにあると思われる場合は、近くの販売店に連絡して対応を求める。

3.2. サンプル温度とアプリケーションの確認

アプリケーションの問題に一般的に関連する症状は、測定値のドリフト、遅い電極の反応、電極エラーの多発などが挙げられる。以下のテストは、問題がサンプルに起因するものなのかどうかを示すものである。
ステップ 1: 一定の室温で新しい pH4.01 か pH7.00 の標準液の mV シグナルを測定し、電極の反応時間を確認する。その後、電極をもう片方の標準液に入れ、30 秒待つ。電極の電位を記録し、さらに 30 秒観察する。電位が、± 2 mV 以上変化したり、一方向にドリフトしたりしてはならない。
ステップ 2: 測定中、サンプル温度が一定であるかどうかを確認する。サンプルの pH は温度に依存するため (4.6 章参照)、サンプルの温度が安定するまで、値はドリフトし続ける。
ステップ 3: アプリケーションに適した電極を使用しているかどうかを確認する（2.4 章を参照、またはメトラー・トレドの電極セレクションガイド www.electrodes.net で確認する）。以下は、違う種類の電極を使用することで簡単に解決する典型的な例である。

- 蒸留水などイオン濃度の低い溶液中の電極は、反応が遅く、測定はドリフトしやすい。このような溶液中では、3 － 4 分間は安定しない。

➪ **InLab®Science** のような電解質の流れが速い電極を使用する。

3.3. 標準液と校正手順の確認

標準液による問題は、不正確な測定値（実際より高い、または低い結果）、または 2 点校正がおこなえない、などの現象を引き起こす。以下の 5 つの手順は、問題が標準液に起因するのかどうかを判断するために役立つものである。
ステップ 1: 新しい標準液を使う。汚染したり、劣化した標準液による問題の可能性を除外できるように、新しい封の切られていない標準液を開け、使用する。
ステップ 2: 標準液の使用有効期限を確認する。

ステップ 3: 正しい標準液セットを使用しているかどうかを確認する。メトラー・トレドの pH メーターの中には、選ぶことができるいくつかの標準液グループが設定されている（5.1 章も参照）。
ステップ 4: 校正中に正しい順番で標準液を使用しているかを確認する。メトラー・トレドの pH メーターはすべて、標準液自動認識機能を備えているが、他メーカーの pH メーターは事前に設定された標準液の順番で校正を行わなければならない可能性がある。
ステップ 5: サンプルの pH の値が校正範囲内にあることを確認する。それぞれの pH 標準液には、特定の許容範囲 (例えば ±0.02 pH) があり、校正範囲外の測定では、標準液の許容誤差を超える測定の不確かさが発生する。以下の図は、この現象をグラフで表している。

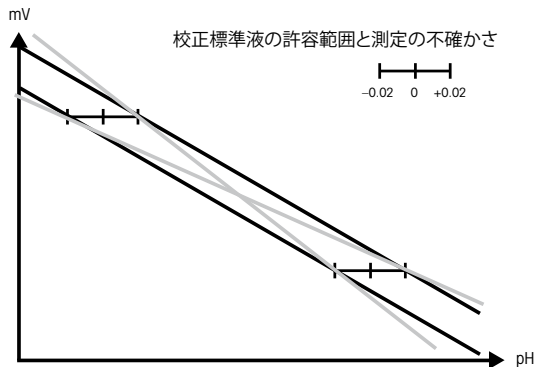



図 20. 校正範囲内と校正範囲外の測定の不確かさ。グラフから、測定が校正範囲から遠ざかるほど不確かさが大きくなる可能性が見てとれる（グレーの線）。校正範囲内では、不確かさが標準液に示された 0.02pH 単位の範囲内（黒の線）に留まる。

標準液の使用に関して留意すること

- 標準液の容器の口は常にきつく閉めておく。容器へ注いだ標準液はすぐに使い、再使用はしない
- 容器に保存してある標準液に汚染物質が混入することを避ける
- 校正標準液を室温で保管する
- 標準液は直射日光の当たる場所に保管しない
- 校正標準液は、有効期限の切れたものや、汚染が疑われるものを決して使用しない

3.4. 電極の確認

電極の欠陥や故障に関連する現象は多くある。例えば、不正確な、または遅い反応、乱れた不安定な測定値、測定値が表示されない、測定値が変化しない、複数点校正ができない、などが挙げられる。

ステップ 1: mV シグナルを確認する。このテストを行う場合は、必ず新しい標準液を使用すること。

- mV モードに切り替え、pH 電極を pH 7.00 の標準液に入れて、ゼロ電位を確認する。測定値は、銀 / 塩化銀 (ARGENTHAL ™) 比較電極システムで 0 mV ± 30 mV になるはずである。
- そして、電極を pH 4.01 か pH 10.00 の標準液に浸すと、メーターの測定値が今度は少なくともゼロ電位より± 150 mV 超えるはずである。

ステップ 2: 電解液を確認する。

- 電極内に比較電極用電解液が十分にあることを確認する（これは、電解質がゲル状または固体ポリマーの電極には該当しない）。電解液の高さは、内部電極システムよりも高く、サンプルや保管用電解液よりも高くなければならない。
- 電極の側面にある電解液の注入口が、測定中は確実に開いているようにする。これは、電解液が充填された比較電極システムとサンプルとの接触を可能にし、内部電解液が流出するために必要である。
- 電極の内側を目視チェックする。沈殿物が存在する場合、電解液を入れ替える。電極の内側に付着した電解液の結晶と外側に付着した塩分は、蒸留水で取り除くことができる。
- 電極が、正しい比較電極用電解液で満たされていることを確認し、定期的に電解液を入れ替えるようにする。電解液の入れ替えは、まず比較電極内を空にし、脱イオン水で洗い流し、新しい電解液を再充填する。（この作業をした後は、次回測定する前に校正を忘れずにすること。）

ステップ 3: 液絡部を確認する。

- 液絡部の詰まりや変色などの兆候を探す。液絡部が目詰まりを起こしていて、交換可能なセラミック液絡部の場合は、取扱説明書の指示に従って、それを交換する。
- 固定式のスリーブ型液絡部が詰まっている場合は、電極を 50℃ -60℃に温めた比較電解液に浸し、電解液が滞りなく流れるまで続ける。

- 可動式のスリーブ型液絡部の場合は、電解液注入口を閉じたままスリーブを慎重に動かして液絡部をきれいにする。その後スリーブの裏側を濡らし、スリーブを再度動かして、しっかりと液絡部の穴をカバーするようもどす。
- 液絡部の裏側に気泡がないか確認する。
- 電極の液絡部を pH4 の標準液に一晩浸す。
- 液絡部を詰まらせる物質の処理には、さらに特別な対応を必要とするものがある。このような場合は、液絡部を詰まらせている物質を取り除くのに最適な溶媒や試薬を選ぶために、その原因を特定することが重要である。
  – 塩化銀による目詰まり：高濃度のアンモニア溶液を使用
  – 硫化銀による目詰まり：0.1 mol/L 塩酸溶液中の 8%チオ尿素溶液を使用
  – 蛋白質による目詰まり：0.1 mol/L 塩酸溶液中の 5% ペプシン溶液を使用
  – その他の汚染の場合、0.1 mol/L 塩酸溶液中で電極を超音波処理

上記いずれの方法による洗浄後も、電極の校正を実施する必要がある。

ステップ 4: pH ガラス膜を確認する。

- pH ガラス膜が損傷したり、汚染されていたり、乾燥していないか確認する。エタノール、アセトン、または石鹸水で洗浄し、油脂を除去する。その後、酸性溶液（0.1 mol/L 塩酸など）の中に浸してガラス膜を水和する。
- 蛋白質を含んだサンプルで測定した場合、電極のガラス膜を 0.1 mol/L 塩酸溶液中の 5% ペプシン溶液[4]に浸して蛋白質の付着を取り除く。
- 上記すべての方法でうまくいかない場合は、NH_4HF_2 を含む再生液[5]の中に最長 1 − 2 分浸して pH ガラス膜を再生できるか試してみる。ただし、これは最後の手段として用いる。この溶液は pH ガラス膜を徐々に侵食するため、短時間で行うこと。

ステップ 5: 電極の古さを調べる。

- メトラー・トレドの電極が使用されている場合、電極の製造年月をシリアル番号から調べることができる。最初の数字は年を表し、それに続く2 つの数字はその年の何週目に製造されたのかを表している。

---

[4] これは、メトラー・トレドから購入可能である。（品番：51340068）

[5] これは、メトラー・トレドから購入可能である。（品番：51340073）

しかしながら、単純に古いあるいは消耗した電極は、交換しなければならない。

pH 測定中に起こるほとんどの問題は、電極かサンプルに起因する。電極とサンプルが問題の原因になっているかの確認作業は常に室温で、新鮮で未使用の標準液を使って行われることが重要である。
電極が機能していないと判断された場合には、まず最初にサンプルがその原因であるかもしれないと考える必要がある。なぜなら、サンプルが電極にダメージを与えた可能性があるからだ。今後は、より長く電極を使用できるように、他のタイプの電極を選ぶ必要があるだろう（2 章参照）。それぞれの電極には一定の寿命があるが、アプリケーション、サンプル温度、取り扱い方によってその長さは変化し、2 － 3 時間から数年という違いがある。
pH トラブルシューティングについての詳細は、www.electrodes.net　を参照。

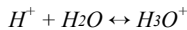
4. pH 測定の理論

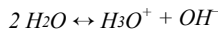
これまでの章では、pH 測定の実践的な面を記述してきた。この章では、読者が pH に対する基礎理解を深めていけるよう pH 測定の理論を主に取り上げる。まず最初に基本的な pH 理論について取り上げ、続いてセンサの理論、最後にいくつかの特殊なトピックについて話を進める。

4.1. pH の定義

ソレンセン（Sørensen) によると、pH は H_3O^+ イオン濃度の負の常用対数値として定義される。

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

この等式から、H_3O^+ イオン濃度が 10 の「べき数」で変われば、pH は一単位変化することが分かる。これは、サンプルのごく小さな pH の変化まで測定することがいかに重要であるかを示している。
pH の理論はしばしば、水素イオン (H^+）が pH の値と関連して述べられるが、正確には参照すべきイオンは、ヒドロニウムイオン（H_3O^+）（IUPAC 名：オキソニウムイオン）である。

$$H^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+$$

酸や塩基だけがヒドロニウムイオンと水酸化物イオンを形成する解離現象を見せるわけではなく、純水もまた解離してヒドロニウムイオンと水酸化物イオンを形成する。

$$2\ H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

この水のための解離定数は、Kw と呼ばれており、水の自動イオン化、または自動解離としても知られている。

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}\ mol/L\ (25\ ℃)$$

この Kw の等式から、ヒドロニウムイオン（H_3O^+ ）と水酸化物イオン（OH^-）が等量存在する場合に溶液は中性になることが分かり、この場合は、[H_3O^+] と [OH^-] がどちらも 10^{-7} mol/L で pH 7 であることが分かる。ヒドロニウムイオン濃度が高い場合、pH は酸性側の値を示すことになる。例えば H_3O^+ イオン濃度が 10^{-3} mol/L の場合（つまり [OH^-] ＝ 10^{-11} mol/L)、pH の値は 3 となる。

サンプル溶液中の pH の値を測定するためには、pH センサがどのように溶液中の酸の濃度に対して反応するのかを知る必要がある。この章の後の方で、それについて詳しく見ていくことにする。

4.2. 濃度と活量の相関関係

ここまでは、酸と塩基の濃度が pH の値の測定における決定要因として、話を進めてきた。しかし、実際に pH センサによって測定されるのは溶液中のヒドロニウムイオンの活量である。その他多くの化学反応の過程と同様に、濃度は溶液の活量の概念を簡素化するためにだけ使用される。ほとんどの条件下では、濃度を活量の値として使用することができる。

水素イオン（a_{H^+}）の活量は、水素イオン濃度と活量係数 (γ_{H^+}）との関係によって定義される。この場合の濃度は、重量モル濃度のほうがより明確な定義なので、モル濃度 (c = mol/L 溶液) ではなく、重量モル濃度 (b = mol/kg 溶媒) として表される。

活量は、以下のように表される。

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot b_{H^+}$$

希薄な溶液中では、$a_{H^+} = b_{H^+}$ という近似式が成り立つ。

活量定数は、普遍的な定数ではない。つまり、温度（T)、総イオン強度（I)、比誘電率、イオン電荷 (z)、イオンの大きさ（オングストローム)、媒体の密度（d）などさまざまな要因に依存する。

イオン活量とイオン濃度の違いを見ると、主に 2 つの要因がある。いわゆる塩の効果と媒体の効果と呼ばれるものである。サンプル溶液中に存在する塩が pH の値に与える影響が、塩の効果と呼ばれている。塩の効果は、$\gamma^x_{H^+}$ と示され、

$$log\gamma^x_{H^+} = \frac{-0.5 \cdot I^{1/2}}{1+3 \cdot I^{1/2}}$$

と定義される。

この等式では、I が総イオン強度 $^1/_2\sum c_i z^2_i$ の記号である。

もし pH 測定の場合で、水素イオン同様、陰イオンの電荷が 1 であると仮定すると、Zi は 1 となり、イオン強度 I は、重量モル濃度によって決定される。以下の表では、異なる重量モル濃度での活量係数におよぼす塩の効果の影響を示す。

重量モル濃度	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
活量係数	0.967294	0.935044	0.915247	0.857205	0.829586

図 21 重量モル濃度と活量係数の関係における塩の効果

0.01 mol/L の塩酸溶液で、塩を含むものと含まないものの pH 測定を比較した場合、以下のような結果を得ることができる。

0.01 mol/L 塩酸溶液 :	0.09 mol/L 塩化カリウムが入った 0.01 mol/L 塩酸溶液 :
$pH = -log\left(b_{H^+} \cdot \gamma^{x}_{H^+}\right)$ $= -log(0.01 \times 0.915)$ $= -log(9.15 \times 10^{-3})$ $= 2.04$	$pH = -log\left(b_{H^+} \cdot \gamma^{x}_{H^+}\right)$ $= -log(0.01 \times 0.829)$ $= -log(0.829 \times 10^{-3})$ $= 2.08$

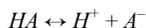
この例から、イオン強度の高い溶液中では、pH は 0.04 pH 単位増加する（水素イオン活量は減少する）ことが分かる。これは、他の塩イオンが溶液中に存在すれば、同じ水素イオン濃度の溶液でも異なる pH を示すことを表している。
活量と濃度が違うものになる二つ目の要因は、いわゆる媒体効果である。媒体効果は、$\gamma^{m}_{H^+}$ で表される。
この効果は、媒体（溶媒など）が水素イオン活量にどのような影響をおよぼすかを示す。ここでは、電気的および化学的相互作用が重要な役割を果たす。例えば、エタノール中の水素イオン活量は、水中での活量に比べて 200 倍も大きいのである。
塩の効果と媒体の効果の両方を考慮に入れた場合、濃度と活量の関係は、以下のようになる。

$$a_{H^+} = \gamma^{x}_{H^+} \cdot \gamma^{m}_{H^+} \cdot b_{H^+}$$

これらの例から、測定サンプルについての詳細を知ることが大変重要であることが分かる。測定条件の設定がより正確そして明確であればあるほど、より再現性のある pH の値が得られるからである。

4.3. 校正標準液・緩衝液

校正標準液は、正確な pH の測定を行う上で、非常に重要である。標準液は、pH 電極の校正とその性能の確認のために使用される。pH 標準液の最も重要な特性は、英語で buffer（緩衝液）の通り、その緩衝能力である。この緩衝能力は、外部の物質が多少緩衝液の中に入っても、pH を変化せずに一定に保つ能力である。
緩衝液の緩衝能力は、弱酸は部分的にのみ解離し、次の式に見られる平衡関係を生じるという性質に由来している。

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$$

この平衡では、システムから陽子 (H^+、プロトン) を奪うことができる陰イオン A^- が塩基として作用する。一方で、解離していない酸 HA は、システムに H^+ を供給する役目を果たす。
平衡状態における標準緩衝液は、溶液に加えられた陽子を取り込むのに十分な陰イオン（A^-）を持ち、一方では溶液から失われた H^+ を置き換えるのに十分な量の解離していない酸を含んでいるのである。言い換えれば、解離していない酸 HA は、H^+ ドナー（プロトン供与体）として､解離した酸 A^- は H^+ アクセプター（プロトン受容体）として働く。
標準緩衝液は、HA と A^- が同濃度で存在するとき、最適の状態となる。
このように、最初に緩衝液の理論を理解すれば、特定の溶液が緩衝液として適しているのかが分かるのである。これは､緩衝能力､温度効果､希釈による緩衝液の pH の値の変化など、緩衝液のさまざまな性質によって異なる。多くの標準緩衝液の詳細は文書化されており、文献で調べることができる。
先ほどの化学式から、解離された酸の平衡定数を以下のように表すことができる。

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

これは、以下のようにも表すことができる。

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

両辺の対数をとると、

$$\log\left(\frac{1}{[H^+]}\right) = \log\left(\frac{1}{K_a}\right) + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

$log(1/[H^+]) = -log[H^+] = pH$ と $log(1/K_a) = -log K_a = pK_a$ であるとき、以下の式が得られる。

$$pH = pK_a + log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$ (Henderson-Hasselbalch)

この等式は、ヘンダーソン - ハッセルバルク（Henderson-Hasselbalch）式として知られている。この等式から、緩衝液が最適の条件となるとき、つまり $[A^-] = [HA]$ のとき、pH の値は解離定数の負の常用対数に相当することが分かる。

$$pH = pK_a$$

この等式は、既知の pK_a で弱酸の緩衝液を作る際にとても役立つ。

緩衝能力 (ß)

緩衝能力は、強酸や強アルカリの物質を加えた後でも pH の値を一定に保つことのできる溶液の能力と定義される。これまで見てきたとおり、最大緩衝能力は、$pH = pK_a$ のときである。しかし、弱酸や弱アルカリの緩衝能力は、$pH = pK_a \pm 1$ が限界である。
弱酸の緩衝能力の例として、溶液に OH^- イオンを加える酢酸 (CH_3COOH) の滴定曲線を見てみよう（図 22）。酢酸の pK_a の値は、4.8 なので、この溶液は pH の値が低い状態からスタートし、溶液に水酸化物イオンが加えられるに従って pH の値が高くなる。最初は、水酸化物溶液を一滴加えるごとに非常に大きな変化が見られるが、解離していない酸と解離した酸の濃度が等しくなり始めると曲線は平らになる。$pH = pK_a$ の場合、$[A^-] = [HA]$ なので、pH 4.8 のあたりで曲線が平らになると予測することができる。それは、緩衝能力が最も発揮される pH の値だからである。

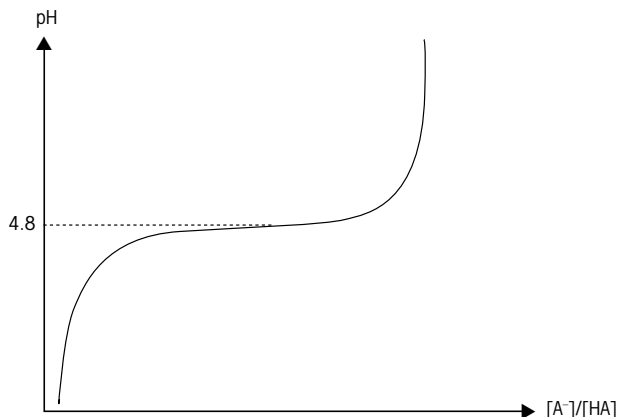



図 22. 酢酸の緩衝能力

緩衝液を準備、または使用する際には、酸 / アルカリの平衡に対する外部からの影響にも考慮しなければならない。水が取り込む空気中の二酸化炭素 (CO_2) がその一例である。

希釈度 (∆pH)

希釈度は、緩衝液が等量の蒸留水で希釈されたときに、pH の値がどれだけ変化するかを示すものである。正の希釈度は希釈が増すにしたがい pH が増すことを、負の希釈度は希釈が増すにしたがい pH が減ることを意味する。

温度効果 (∆pH/∆T)

pH の値は、溶液中の水素イオン (H^+) の活量に由来するのだが、イオンの活量は温度に依存するため、温度もまた pH の値に影響をおよぼす。
温度係数は、1° C あたりの pH の変化を表す。

4.4. pH の測定回路と電位連鎖

pH 測定は、実際電位の測定であるということを 1.3 章で説明した。pH ガラス電極の電位の変化は、変化のない比較電極の電位を基準に測定される。図 7 は測定回路を示している。
測定回路の原理は、2 本の電極内の金属の導体を、一種類、または二種類以上の電解液を通して互いに接続する、ガルバニ電池の連鎖の形成である。入力抵抗の高い電圧測定計をこのガルバニ電池（pH 電

極と比較電極）に接続することにより、電位 E を測定することができる。このガルバニ電位は、前に出てきた図 6 のネルンストの方程式によって定義される。

$$E = E_0 + 2.3\ \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

異なる比較システムで異なる電極のガルバニ電位の測定を可能にするため、標準水素電極（SHE）が普遍的な比較電極として導入された。SHE の電位は、すべての温度においてゼロと定義されている。SHE は、白金メッキした白金板からできており、それを a_{H+} ＝ 1.0(水素イオンの活量 1) で気圧が 1bar の水素ガスと平衡状態にある溶液に浸してある。
ネルンストの方程式では、E_0 が a_{H+} ＝ 1 における標準電位である。係数 2.3 RT/nF（E_N）は、pH 電極のスロープ（傾き）であり、測定電位に 10 倍の水素イオン活量の変化がもたらす (1pH 単位あたり) 電位の変化に相当する。E_N は、絶対温度ケルビン (T) に依存するため、スロープ係数としてもよく参照される。温度におけるスロープの例を以下の図 23 に示す。

温度	E_N の数値 (mV)
0 ° C	E_N = 54.2 mV
25 ° C	E_N = 59.2 mV
50 ° C	E_N = 64.1 mV

図 23. 温度に依存する pH 電極のスロープ係数

測定電位 E をネルンストの方程式からより詳しく検証してみると、この測定電位は、図 24 に示されているように中間に数箇所の電位が発生する部位の連鎖で構成されていることが分かる。

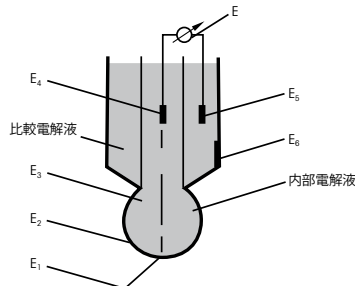



図 24. 複合電極内に見られる電位の発生部位

pH 電極

電位の連鎖は、サンプルの pH の値との相関による電位 E1 を測定するサンプルと pH 電極ガラス膜が接触する部分からスタートする。E1 を測定し、その pH の値を決定するためには、連鎖の途中にある E2 から E6 の電位はそれぞれ常に一定でなければならず、唯一変化の許されるシグナルは、ガラス膜に接触しているサンプルと内部電解液間に発生する電位である。回路の最終点は、比較電極用電解液とサンプル間の電位 E6 で、比較電極がサンプルの pH の値に左右されない一定の電位を持っている。

その他、サンプルから pH 電極を通ってメーターへ、そしてメーターから比較電極を通ってサンプル溶液へと続く電位の連鎖はそれぞれ E2、E3、E4、E5 として、すべて図 24 で見ることができる。

電位 E1 は、ガラス膜と pH ガラス膜（図 8 の通り）のゲル層を介して、内側に内部緩衝液との間にもう 1 つのゲル層を持つ pH 膜ガラスの中に伝導される。図 24 の E2 の電位にあたるのは pH ガラス膜の外部と内部の電位差である。これは物理的に、電位をサンプル溶液と外部ゲル層との間の境界で発生する水素イオンの平衡を介して、伝導させることで成立する。二つの層の中で水素イオンの活量が異なる場合、水素イオンの移動が起こる。これにより、その層で電荷が発生し、それ以上の水素イオンの移動を妨げる。この結果得られた電位が、サンプル溶液中とゲル層中の水素イオンの活量が異なる理由である。ゲル層に存在する水素イオンの数は、ガラス膜の骨格を構成しているケイ酸の量に依存し一定で、サンプル溶液の影響を受けない。

pH 感応膜の外部ゲル層中の電位は、ガラス膜中のリチウムイオンによってガラス膜の内側に伝導され、そしてそこでまた 1 つ別の層の境界の電位 E3 が発生する（図 24 の E3）。

そして電位 E3 は、pH 電極の内部電解液を介して pH 電極の中の金属導線（E4）へ、そしてそこからメーターに伝導される。

比較電極

pH 電極の電位連鎖（E1-E4）のシグナルがメーターに送られるとき、比較するためのシグナルもメーターに送られる必要がある。これは、サンプル溶液に左右されない安定した電位連鎖（E5-E6）の起きる電極の比較部から供給される。

メーターと比較電極の内部電極は接続されていて、その内部電極と比較電解液との間にインターフェイスが存在する（電位 E5）。

数種類ある比較電極の中で、銀 / 塩化銀電極が最も頻繁に採用され、使用されている。それは、カロメル電極と比較して、銀 / 塩化銀電極にいくつかの重要な利点があるためだが、主な理由は環境問題を考慮して水銀を使うカロメル電極がほぼ完全に使用されなくなったことである。

次のステップは、比較電極の内側にある比較電極用電解質と電極の外側にあるサンプル溶液との間の接触部に生じる電位 E6 である。この電位も比較シグナルとして使用されるため、変化しないことが重要である。

液絡部は、当然この比較電解質とサンプル溶液の接触に非常に重要な意味を持つ。なぜなら、それはここを通してイオンの拡散を可能にするからである。

液絡部の最も重要な機能は、液絡部を通してイオンを拡散し、拡散電位（$E6/E_{diff}$）を生じさせることである。拡散電位は、液絡部の種類や特性によってだけではなく、拡散しているイオンによっても変化する。

E_{diff} は、すべての測定連鎖の電位の一部であるため、厳密に言えば、すべての溶液が同一の拡散電位を持たなければ、異なるサンプル溶液の pH を比較することができない。しかし、実際はこの条件をいつも満たせるとは限らない。したがって、測定エラーを制限するために E_{diff} を小さく一定に保つようにする。

イオンの移動速度は、そのイオンの持つ電荷と大きさにより決まる。イオンのサイズは、その‘正味’サイズではなく、水和の程度によって左右される。水溶液中のイオンは、すべて極性を持った水分子によって包囲されている。そのため、サイズは小さいが高度に水和したリチウムイオンは、サイズははるかに大きいがわずかにしか水和していないカリウムイオンよりもゆっくりと移動する。水素イオンと水酸化物イオンは、完全に違ったメカニズムを使って移動するため、他のすべてのイオンと比較してかなり高いイオン移動度を持っている。異なるイオンの移動速度の例は、以下の図 25 に示されている。

25° C でのイオン移動度（10^{-4} cm^2 / s·V）			
H^+	36.25	OH^-	20.64
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	NO_3^-	7.41
NH_4^+	7.62	CH_3COO^-	4.24

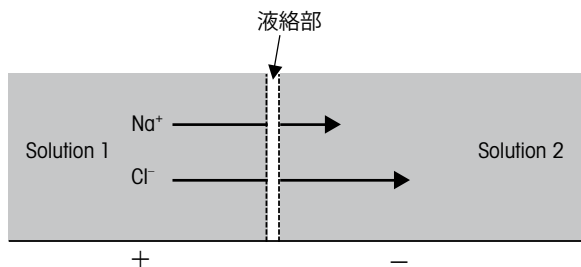



図 25. 液絡部を通したイオンの移動度と拡散

ナトリウムイオンと塩素イオンが溶液 1 と溶液 2 に液絡部を通して拡散する、という上記の表と図を例にして見てみよう。Cl^- イオンは、Na^+ イオンよりもずっと速く移動するので電荷のバランスに変化が生じるのである。
この電荷の変化は、移動と対抗する拡散電位を生じる。このことは、両イオンが動力学的平衡に達するのに時間がかかることを意味している。つまり、この比較電解液中の 2 つのイオンが持つ異なる液絡部を通しての拡散速度は、電極の反応時間を遅らせる原因となる。そのため、反応時間をできるだけ短く保つためには、液絡部は、電解液が支障なく流出するように多孔性であることが非常に重要である。
電荷の変化、つまり拡散電位 E_{diff} は、陽イオンと陰イオンの移動度が大きく異なる場合に増大する。この影響は、特に pH 測定に普段から使用される強い酸性および強いアルカリ性の水溶液にみられる。
E_{diff} を決定するもう一つの要因は、二つの溶液のうち一つが非常に希薄な場合である。このような pH 測定の典型的な例として、純水のようなイオン濃度の低いサンプルが挙げられる。この場合、液絡部の外側のイオン濃度の少ないサンプルによって電荷の差が増幅するため、拡

散電位が増大する。
拡散電位をできるだけ小さく保つためには、イオン濃度が高く、陽イオンと陰イオンの移動度が等しい比較電極用電解液を使用しなければならない。最も一般的に使われている比較電解液 KCl と KNO_3 溶液がこれにあてはまる。図 25 を参照。
しかし、このような予防措置をしても、強酸、強アルカリのような極端な pH の領域では、理想的な比較電解液を用いても拡散電位はかなり大きい。これは以下の例に示されている（25° C の場合）。

内部電解液	サンプル溶液	拡散電位	ΔpH
KCl (sat.)	HCl (1 mol/L)	E_{diff} = + 14.1 mV	0.238 pH 単位
KCl (sat.)	NaOH (1 mol/L)	E_{diff} = - 8.6 mV	0.145 pH 単位

この拡散電位の表は、あるサンプルの pH 測定は他のサンプルより難しくなることを明確に示している。非常に希薄な溶液、または非水溶液のようなイオン濃度が低い溶液の場合には注意が必要である。そのような場合、拡散電位は非常に高くなり、不安定な比較シグナルを発生させる原因となる。汚染して目詰まりした液絡部は電解液の自由な流れを妨げ、同様に高い拡散電位を引き起こす原因となる。

4.5. pH 測定時の校正 / 調整の設定

メーターには、メーターに接続された個々の電極ごとにゼロ点（0mV）を合わせる（オフセット）と電極のスロープ (mV/pH) を合わせる 2 つの設定があり、pH 電極とメーターの設定を調整する際に行われる。調整すべき設定が 2 つあるため、最低限 2 点校正を実施する必要がある。オフセット（ゼロ点）とスロープの調整は、理想値からのわずかなずれでも補正するためにおこなわなければならない。これらの誤差は、電極が理想とは少しずれた反応をすることから生じる。pH 7.00 の標準液は、大部分のガラス電極のゼロ点に相当するので、特にオフセット（ゼロ点）校正用に使用されている。一方、スロープの校正のためには、測定範囲に応じて pH 4.01 または pH9.21(または 10.00) の標準液が勧められる。

以下の 2 つのグラフは、これらの調整について図示している。左のグラフは、ゼロ点校正（オフセット）を表しており、pH 7.00 のときの理想値である 0mV からの mV 誤差が示されている。スロープ調整は右側のグラフである。ここでは、25° C においての理想値 59.16mv/pH からの誤差が示されている。

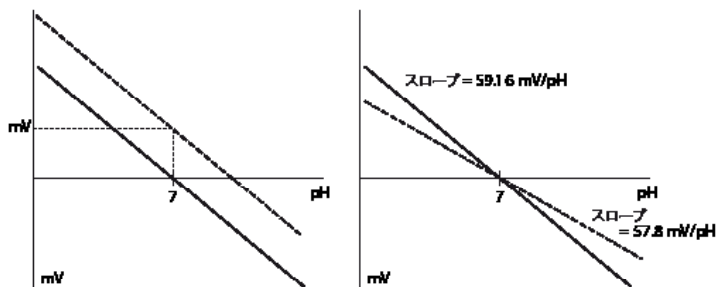



図 26. 左：pH メーターの pH 電極のゼロ点（オフセット）調整、右：pH 電極のスロープ調整。太線が理想的な反応を示し、点線が実際の反応を示している。

4.6. pH 測定における温度の影響

温度は電極とサンプルの両方に影響を与える。以下のセクションで、この影響について詳しく見ていこう。

電極の温度依存性

温度が pH 電極に及ぼすさまざまな影響：

スロープ（傾き）

測定された mV 値とサンプルの pH の値の関係を示すネルンスト等式を見ると、スロープはケルビン温度 (T) の変化に応じて変化することが分かる。

$$E = E_0 + 2.3\,\frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

等式にケルビン温度以外のすべて数字を当てはめてみると、以下のような式が得られる。

$$E = E_0 - 0.198 \cdot T \cdot pH$$

この等式から、電極のスロープが温度に応じて直線的に変化することが明確に分かる。この直線性により、反応は完全に予測可能であり、pH メーターと温度センサ内蔵電極によって補正することが可能である。

等温交点

等温交点は、E1 から E6 の電位それぞれに依存し、各電極よって異なってくる。理想的な電極は、異なる温度で記録された校正直線がすべて電極のゼロ点（pH 7.00/mV）で交差し、スロープが常に絶対温度に比例するものである。

pH 電極の全電位は、すべてがそれぞれの温度依存性を持つ E1 から E6 の合計なので、等温交点は電極のゼロ点と一致するとは限らない。電極が、ゼロ点にできるだけ近い等温交点を持つことが重要である。なぜなら、pH7 に近ければ近いほど、温度補正時のエラーである誤差が小さくなるからである。測定誤差は、校正液とサンプル液の温度差が増すことにより、大きくなり、これらの誤差は pH 0.1 単位にもなりうる。最も正確な pH の値は、校正液とサンプル液の温度が等しいときに得られる。

これらの測定誤差は図 27 に示されている。

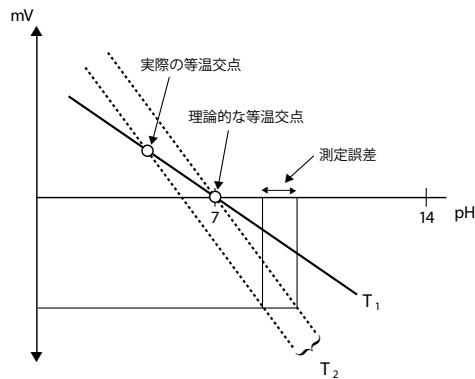



図 27. 等温交点の理論と実際

実際の等温交点が理想的なものと一致しない場合、サンプルとサンプル、またはサンプルと校正液との間の温度差に応じて、測定誤差は非常に大きくなる可能性がある。さらに、実際の等温交点が理論上の等温交点からかけ離れている場合、エラーは顕著になる可能性があり、測定と校正が温度で異なる。

その他の温度による影響

電極の反応時間は、測定と測定の間、または測定中の温度変化にも影響を受ける。

サンプルの温度変化が非常に速い場合、通常の pH 電極は電極とサンプルの温度が等しくなるまで安定しない。複合電極がサンプルの温度変化にすばやく反応できるようにするためには、内側の pH 電極と外側の比較電極の温度は等しくなければならない。これは、pH 電極と比較電極が左右対称に設計されている場合にのみ可能である。

測定サンプルの温度依存

すべてのサンプル溶液は、特有の温度と pH の関係を持っており、これは温度係数で表現される。これは、特定のサンプルが温度変化と共に、どのように pH の値が変化するかを表している。サンプルごとにこの温度による pH の変化のしかたは異なるため、補正するのはほぼ不可能である。

まず気をつけなければならないのは、水の解離定数が温度に依存するものであるということである。純水中で温度が 0℃から 100° C に上昇した場合、水の Kw(イオン積) は温度上昇に従い減少するので、温度に依存するイオン積の結果として中性点が 1.34 pH 単位で下方移動する。弱酸と弱アルカリの解離定数も温度依存するため、同じような動きが見られる。

温度係数は、以下の二つのパラメータによって決定される。

- 活量係数 (γ)
- 酸の解離定数

活量係数 γ の温度依存性は、溶液の濃度と活量の間に大きな差がある γ が 1 から離れる場合大きくなる。濃度の高い溶液や電荷度の高いイオンが存在する溶液では特にそうである。

酸の解離定数 pK_a もまた温度依存するが、この関係は非直線性、つまり酸の解離の程度は温度によってまちまちということである。この解離現象は、温度変化に伴う水素イオン濃度の変化を引き起こすので、その結果、pH の値が実際に変化する。

一般的に、有機系の酸と塩基は無機系の酸と塩基よりも高い温度係数をもつ。また、アルカリ性溶液は酸性溶液よりも温度依存性が強い。これは次の例によって示される。

pH の値	20 ° C	30 ° C
0.001 mol/L HCl	3.00	3.00
0.001 mol/L NaOH	11.17	10.83
リン酸緩衝液	7.43	7.40
Tris 緩衝液	7.84	7.56

上述の例は、温度係数はほとんど中性であるサンプル溶液の中でさえも大きくなりうることを明らかに示している。そのため、異なる温度で得た pH の値を比較する場合には、温度による影響を考慮しなければならない。複数のサンプルを比較するには、すべてのサンプルが同じ温度で測定されることが望ましい。
通常、水溶液の pH の実際の変化のための温度補正は不可能である。しかし、校正標準液のための温度補正の表はすでに作成され使用されている。メトラー・トレドの校正標準液の温度表は、5.1 章に掲載している。この表は、全てのメトラー・トレドの pH メーターにも保存されており、温度センサが pH メーターに接続されると自動的に使用される。これにより、校正が行われる温度における標準液の正しい pH の値が確実に使用されることになる。

4.7. 特別なサンプル溶液の場合の現象

サンプルが簡単に測定可能な透明の溶液ではない場合、さまざまな問題が起こりうる。これらの問題は電気的、または化学的原因で起きている場合がある。以下に詳しく説明していこう。

アルカリエラー
アルカリの影響は、pH ガラス膜のゲル層にある水素イオンが部分的に、あるいは完全にアルカリイオンと入れ替わった場合に起きる現象である。このような状態で測定すると、サンプル中の水素イオンの数より低い数を示す pH の値となる。水素イオン活量が完全に無視できるような極端な場合、ガラス膜はナトリウムイオンにのみ反応する。

この影響は、アルカリエラーと呼ばれているが、実際にはナトリウムイオンとリチウムイオンのみが大きなトラブルの原因となる。この影響は、温度や pH の値（9 より上）が高くなるほど増加し、特製の pH ガラス膜を使用することで最小化することができる。このような状況での電極の反応例を図 28 に示す。

酸エラー

酸性の強い媒体では、酸分子はゲル層によって吸収され、ゲル層中の水素イオン活量の減少が起こる。このため、実際よりも高い pH が記録される。酸エラーはアルカリエラーほど深刻ではなく、非常に低い pH においてのみ影響を考慮する必要がある。これについても、図 28 に示されている。

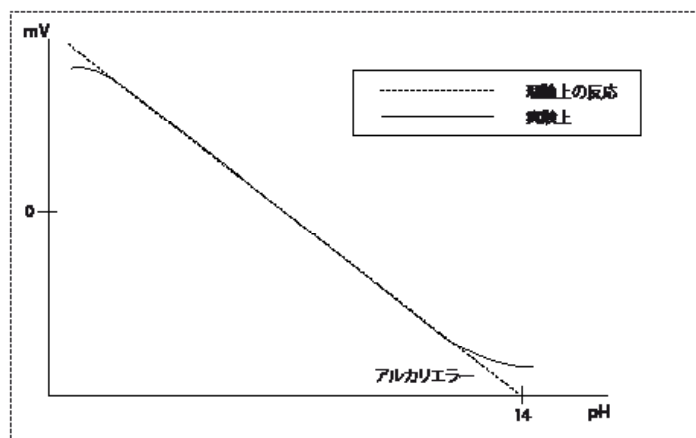
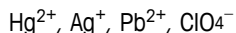



図 28. アルカリエラーと酸エラーの pH 電極の挙動

比較電極用電解液に起こる化学反応

電解液とサンプル溶液との間に起こる化学反応はエラーを生じる原因の一つである。反応の結果生じる沈殿物は、液絡部の細孔をふさぎ、それによって電気抵抗を大きく増加させる。

比較電解液として KCl を使用すると、次のイオンと反応して難溶性の化合物を形成する。

Hg^{2+}, Ag^{+}, Pb^{2+}, ClO_4^{-}

さらに塩化銀は、臭化物、ヨウ化物、シアン化物、そして特にシスチンやシステインのような硫化物や硫化化合物と反応する。硫化銀による汚染は液絡部が黒くなる原因である。2.1 章で述べたように液絡部の汚染は正確な測定を妨げる原因となる。

- 電極の反応時間が増加する
- 拡散電位（E_{diff}）が増大し、ただちに pH 測定上の誤差となる

電極とサンプル溶液との間のこのような反応を防ぐために、上述のイオンと反応しない電解液を使用するか、ブリッジ電解液を使ったダブルジャンクションを備えたサンプルと反応しない電極を使用することができる。

有機媒体

有機媒体中や非水溶液（水 5%未満）中の pH 測定は、いわゆる通常の pH の定義が通用しないため、特別な課題に直面することになる。

非水溶性サンプルの pH の値を決定する際、pH0 から pH14 の従来の pH の範囲は水の解離に基づいているため、これが有効でなく適用されない、ということに注意することが重要である。この場合の解離平衡は、使用している溶媒のイオン生成物が関与し、水の生成物ではない。したがって、有機溶媒中の水素イオンの濃度範囲が水の場合とまったく違った範囲を示すことになる。図 29 は、各種溶媒の pH 範囲を示したものである。

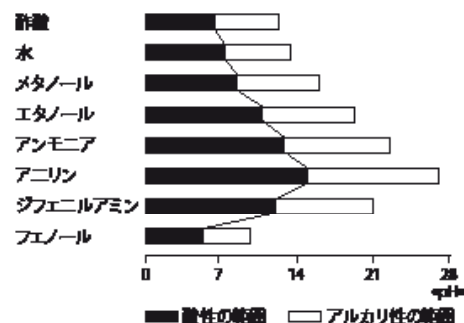



図 29. 各種溶媒の pH 範囲

非水溶性溶媒を使用するアプリケーションでは、絶対的な pH よりむしろ相対的な pH を測定することが一般的であり、油中の滴定などがそれである。この場合重要なのは、反応完了時に観察される、電位の変化で pH の大きさではない。非水溶性サンプルの pH を測定する場合、pH の値は絶対的ものではない、ということを覚えておくことが重要である。また、電極は pH ガラス膜を覆っている水和化したゲル層を失う。測定を引き続き行えるようにするためには、実験と実験の間にイオンが豊富な水溶液中でゲル層を再び水和する必要がある。
非水溶性溶媒中の定量的測定をしたい場合は、測定するサンプルの条件に対応する既知の組成を持つ異なるサンプルと pH ガラス電極の校正曲線を準備することである。これにより、測定中の絶対値を定量化する必要なしに、測定中に異なるサンプルの組成を差別化することが可能になる。
非水溶性溶媒は、一般的に非常にイオンが不足・欠乏しており、これが測定の不安定さを引き起こす原因となる、ということを覚えておかなければならない。

5. 別表

5.1. メトラー・トレドの標準液の温度表

温度	**メトラー・トレド pH 校正標準液**							**NIST/DIN 19266**		
5.0	1.67	2.02	4.01	7.09	9.45	10.65	10.25	11.72	4.004	6.950	9.392
10.0	1.67	2.01	4.00	7.06	9.38	10.39	10.18	11.54	4.001	6.922	9.331
15.0	1.67	2.00	4.00	7.04	9.32	10.26	10.12	11.36	4.001	6.900	9.277
20.0	1.68	2.00	4.00	7.02	9.26	10.13	10.06	11.18	4.003	6.880	9.228
25.0	**1.68**	**2.00**	**4.01**	**7.00**	**9.21**	**10.00**	**10.01**	**11.00**	**4.008**	**6.865**	**9.183**
30.0	1.68	1.99	4.01	6.99	9.16	9.87	9.97	10.82	4.015	6.853	9.144
35.0	1.69	1.99	4.02	6.98	9.11	9.74	9.93	10.64	4.026	6.845	9.110
40.0	1.69	1.98	4.03	6.97	9.06	9.61	9.89	10.46	4.036	6.837	9.076
45.0	1.70	1.98	4.04	6.97	9.03	9.48	9.86	10.28	4.049	6.834	9.046
50.0	1.71	1.98	4.06	6.97	8.99	9.35	9.83	10.10	4.064	6.833	9.018